Křemík

**Výskyt křemíku:** 27,2 %, křemen - SiO2 a křemičitany

**Výroba křemíku:** SiO2 + CaC2 🡪 Si + Ca + 2CO

 SiO2 + 2C 🡪 Si + 2CO

v elektrické peci SiO2 + C (+Fe) 🡪 (Si, Fe) + 2CO

 ferrosilicium („technický křemík“)

**Výroba čistého křemíku:**

 • výroba čistého křemíku SiCl4 – čistí se destilací, redukce vodíkem v žáru

 • termický nebo rozklad SiH4

 • redukce SiCl4 hořčíkem

 • exotermní reakcí Na2SiF6 + 4 Na → Si + 6 NaF

**Vlastnosti křemíku**

* elektronová konfigurace 3s2px1py1 + volné d-orbitaly
* vazebné i chemické vlastnosti uhlíku a křemíku se proto podstatně liší
* tvorba kovalentních sloučenin
* energie vazby Si—Si i Si—H podstatně nižší než energie vazby C—C či C—H ⇒ křemíková analoga organických sloučenin jsou nestálá
* energie vazby Si—O je vyšší než u vazby C—O ⇒ sloučeniny s vazbami Si—O nebo Si—O—Si jsou pro křemík charakteristické
* křemíkový atom má neobsazené 3d orbitaly. Těmi je schopen vytvářet jak σ-vazby, tak πpd interakce ⇒ značné důsledky pro strukturu i reaktivitu řady křemíkových sloučenin.

**Výroba extrémně čistého křemíku elektrotechnické účely - polovodič**

* Extrémně čistý křemík (čistoty 99,99 %) se získává z velmi čistého křemíku tzv. zonální tavbou

**Vazebné možnosti křemíku**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  **Typ hybridizace** | **Typ vazby** | **Příklad** |
| *sp*3 | 4*σ* | SiH4, (CH3)4Si |
|  | 4*σ* + 2*πd* delok. | SiO44-, SiF4, SiCl4 |
| *sp*3*d*2 | 6*σ* | SiF62- |

**Reaktivita křemíku**

* Čistý křemík je šedá krystalická látka krystalizující krychlově se strukturou typu diamantu (vzdálenost Si—Si je 235 pm).
* Je velmi tvrdý, ale křehký.
* Chemicky není příliš reaktivní, řada reakcí probíhá až za zvýšené teploty.

**Chemické chování křemíku**

**Přímé reakce křemíku**



Je prakticky nerozpustný ve všech kyselinách, mimo kyseliny fluorovodíkové.

V louzích se rozpouští na křemičitany:



**Sloučeniny křemíku - silany**

Silany – binární sloučeniny křemíku s vodíkem 

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **t. tání (oC)** | **t.varu (oC)** | **hustota 103 kg m-3 /(oC)** |
| **SiH4** | **-185** | **-112** | **0,68 / -186** |
| **Si2H6** | **-132** | **-14** | **0,686 / -25** |
| **Si3H8** | **-117** | **53** | **0,725 / 0** |
| **Si4H10** | **-90** | **108** | **0,82 / 0** |

**Výroba silanů a jejich chloroderivátů**





Na rozdíl od alkanů jsou vysoce reaktivní (malá energie vazby Si—Si a Si—H)

– jsou samozápalné a citlivé na vlhkost.

**Sloučeniny křemíku - silicidy**

* Silicidy (připomínají karbidy jen částečně) 
* Pouze některé mají stechiometrické složení, např. Mg2Si
* Většina silicidů má charakter intermetalických slitin.
* Bývají složité, často obsahují řetězce či prostorové síťoví, kde vzdálenosti Si—Si jsou blízké délce vazby Si—Si (Mo3Si, U3Si2, USi2, CaSi2, BaSi3).
* Chemicky bývají značně odolné.
* Příprava vychází buď z přímého slučování, nebo z redukce SiO2 nadbytkem kovu.

**Sloučeniny křemíku – karbid a nitrid**

**Karbid křemíku SiC (“karborundum”)**

**v elektrické peci**



Velmi tvrdý materiál (má strukturu diamantu), brusné materiály

**Nitrid křemíku Si3N4**

Nitrid křemíku má při použití na keramiku podobné vlastnosti jako karbid křemíku a může být použit

v týchž oborech. Prášek Si3N4 se vyrábí termicky reakcí elementárního křemíku s plynným dusíkem při

1200-1400 °C:

3 Si + 2 N2 = Si3N4

**Sloučeniny křemíku – sulfid**

Má odlišnou strukturu, není ze stereochemického hlediska obdobou oxidu.

Na rozdíl od kyslíku je síra schopna více deformovat vazebné úhly (při zachování hybridizace

křemíku sp3 )



**Výroba:**

Si + 2 S 🡪 SiS2

**Vlastnosti:** SiS2 citlivý na vlhkost, vodou se rozkládá:

SiS2 + 2 H2O → SiO2  + 2 H2S

**Sloučeniny křemíku - halogenidy**

(formálně je lze považovat za halogenderiváty silanů)

SiX4

SinX2n+2 (n je pro F = 14, Cl = 6, Br, I = 2)

|  |  |
| --- | --- |
| **SiF4** | bezb. plyn t. v. – 95 °C |
| **SiCl4** | bezb. kapalina t. v. 57 °C |
| **SiBr4** | bezb. kapalina t. v. 153 °C |
| **SiI4** | bezb. krystaly t. t. 120 °C |

**Sloučeniny křemíku - halogenidy**

**Příprava a výroba**

Si + 2 X2 🡪 SiX4

SiO2 + 2 C + 2 Cl2 🡪 SiCl4 + 2 CO

SiO2  + 4 HF 🡪 SiF4 + 2 H2O

podstata leptání skla fluorovodíkem